



TITLE:

規則性合金の触媒作用に関する理論的研究

AUTHOR(S):

古川, 森也

CITATION:

古川, 森也. 規則性合金の触媒作用に関する理論的研究. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2017, 2016: 62-62

ISSUE DATE:

2017-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/227994>

RIGHT:

規則性合金の触媒作用に関する理論的研究
Theoretical study on catalysis of ordered alloys

北海道大学 触媒科学研究所

古川 森也

研究成果概要

我々は最近、アルコールによるアミンの N-アルキル化に対し種々のアルミナ担持 Pd 系合金 ($\text{Pd}_x\text{M}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}$ など) の触媒特性を検討し、その中で PdZn 合金が特に高い活性および選択性を示すことを見出している。この反応の進行には、反応性の高いアミンを保持したままアルコールを活性化することが必要とされるが、PdZn がなぜアルコールを優先的に活性化するかの原因は分かっていなかった。

今回の京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用した検討においては、一連の Pd 系合金触媒の中で中程度の選択性を示した Pd_2Ga 合金の表面における O 原子および N 原子の吸着エネルギーを計算した。(020)、(202)、(210) など様々な表面上の Pd_2Ga hollow サイト上に O および N その結果、O と N の吸着エネルギー差はいずれの場合も約 32 kJmol^{-1} であり、 Pd_2Ga 表面では O の吸着がやや有利であることが判明した。この結果を、既に得られている Pd(111)、PdCu(110)、PdZn(111) 面上での結果と合わせて、吸着エネルギー差と各触媒を用いた際の目的生成物の選択性(アルコール活性化による目的生成物の生成速度とアミン活性化による副生成物の生成速度の比)との関係をプロットした結果を図1を下に示す。

横軸は右に行くほど酸素の吸着が有利になること、縦軸は上に行くほど目的生成物の選択性が高くなることに対応する。両者の間に良い正の相関が得られたことから、O 原子で配位するアルコールの吸着が有利なほどアルコールが優先的に活性化され、目的の反応が進行することが示された。すなわち、PdZn 上では、oxophilic な Zn が存在することによりアルコールの吸着及び活性化が優先的に進行し、高い選択性を示したものと考えられる。

この様に理論計算を用いた検討により、有用な合金触媒の作用機構を明らかにすることに成功した。

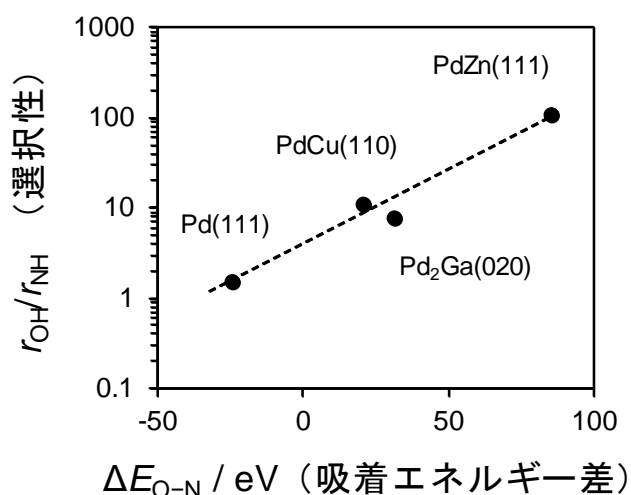


図1. O と N の吸着エネルギー差と選択性の関係